ляризации 0,4 ÷ 0,7 В. Присутствие в электролите тиосульфатных ионов не оказывает влияния на катодный процесс.

Таким образом, установлены кинетические зависимости осаждения никеля и меди из электролитов, содержащих соли сульфаминовой кислоты. Для меди электродный процесс осложнен предшествующей химической реакцией. Для никеля в интервале плотностей тока $(1 \div 10)\cdot 10^{-3}$ А/см^2 отсутствует область предельного тока, а при потенциалах отрицательнее - 0,6 В никель на катоде выделяется совместно с водородом. Установлено, что лимитирующей стадией является перенапряжение переноса заряда в интервале потенциалов 0,4 ÷ 0,8 В.

Список литературы: 1. *Байрачный Б. И., Школьникова Т.В., Бобков Д.В.* Электродные реакции на никелевом и оловянном электродах.// Вестник НТУ «ХПИ». Вып.3.-Харьков, 2001.- с. 6 – 8. **2.** *Захаров М.С., Баканов В.И., Пнев В.В.* Хронопотенциометрия (Методы аналитической химии) – М.: Химия, 1978. – 200 с. **3.** *Семкина Е.В., Школьникова Т.В.* Исследование кинетики контактного выделения меди из щелочного тартратного электролита // Вестник НТУ «ХПИ». Вып.27.-Харьков, 2005.- с. 33 – 36.

Поступила в редколлегию 06.04.07

УДК 541.138

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук; ***Л.В. ЛЯШОК***, канд. техн. наук;
Т.В. ОРЄХОВА; ***Т.М. ГОРОВА***; ***І.О. АФОНІНА***, НТУ “ХПІ”, Харків

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ СРІБЛА З ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Визначено кінетичні характеристики процесу вилуговування срібла з поверхні електротехнічних відходів у розчині, що містить сульфатну та нітратну кислоту. Встановлено лімітуючи стадії процесу в різних температурних інтервалах. Запропоновано рекомендації щодо інтенсифікації процесу вилуговування срібла.

The kinetic characteristic of leaching the silver from surface of electrotechnical scrap were determined. The limiting stage of process in different interval of temperature were defined. The recommendations for intensification the process of leaching were presented.

Вступ. Ефективне використання вторинних ресурсів є важливою складовою проблеми ресурсозбереження, тому актуальний напрямок представляє створення екологічно безпечних технологій вилучення благородних металів з промислових відходів. Вторинна сировина є цінним ресурсом, який по вмісту корисних компонентів набагато перевищує природні джерела. Сучасна переробка такої сировини базується на технологічному рівні, який забезпечує видобування дорогоцінних металів на 90 – 95 % [1]. Аналіз робот в галузі пірота гідроелектрометалургійних процесів переробки вторинної сировини [2, 3] свідчить про те, що однією з основних проблем є вибір способу селективного видалення цінних складових з сировини, який в багатьох випадках ускладнюється її полікомпонентним складом. Тому, важливим питанням є визначення критеріїв, на підставі яких можна обрати та спрогнозувати процес вилучення необхідних компонентів з вихідної сировини. Метою даної роботи є визначення кінетичних характеристик реакції розчинення (вилуговування) срібного покриття з поверхні латунних електротехнічних відходів.

Методика експерименту. Дослідження змінення ступеня вилуговування срібла в часі при різних температурах (40 – 100 ^{0}C) проводили у розчині, моль/дм^3: H_2SO_4 – 14,56, HNO_3 – 1,02 в ізотермічних умовах. На початку експерименту зразки знежирювали та промивали. Змінення маси зразків в процесі вилуговування визначали гравіметрично. Поточну кількість срібла у твердій фазі на поверхні зразків визначали за формулою: $G = G_0 - \Delta m$, де Δm – змінення маси зразка; G_0 – середня початкова кількість срібла у твердій фазі. Для визначення змінення ступеня вилуговування в часі при різній початковій концентрації сульфатної кислоти процес вилуговування срібла проводили при температурі 75 – 80 ^{o}C в розчинах, що містили 1,02 моль/дм^3 HNO_3 та H_2SO_4, моль/дм^3: 1 – 14,56; 2 – 13,49; 3 – 12,15; 4 – 10,27.

Результати досліджень та їх обговорення. Під час вилуговуванні срібла у розчині, що містить H_2SO_4 та HNO_3 протікають наступні реакції:

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O; \quad (1)$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O. \quad (2)$$

Оскільки вміст нітратної кислоти у розчині не більш 1 об. %, то основні кінетичні характеристики розраховувалися для реакції (2).

При експериментальному дослідженні кінетики реакції вилуговування срібла у сульфатній кислоті визначали залежність ступеню вилуговування α

від тривалості процесу при різних температурах (див. рис. 1) та початкових концентраціях C_0 сульфатної кислоти (див. рис. 2).

Швидкість вилуговування $d\alpha/d\tau$ у будь-якій момент часу дорівнює тангенсу куту нахилу дотичної, проведеної до відповідної точки на графіку залежності ступеню вилуговування від часу [4]. Залежність швидкості вилуговування $d\alpha/d\tau$ від температури характеризується енергією активації, а від концентрації сульфатної кислоти – значеннями порядку реакції.

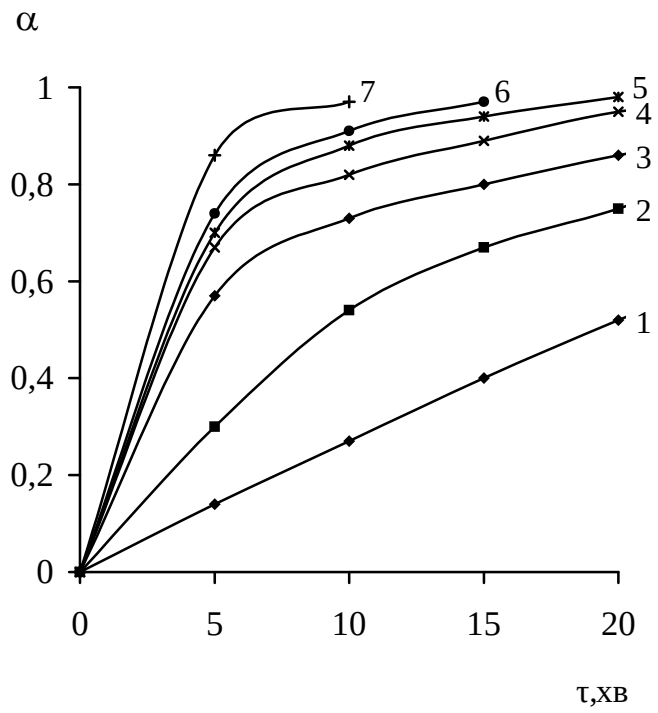

Рис. 1. Залежність ступеню вилуговування срібла від тривалості процесу при температурах, °С: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 70; 5 – 80; 6 – 90; 7 – 100

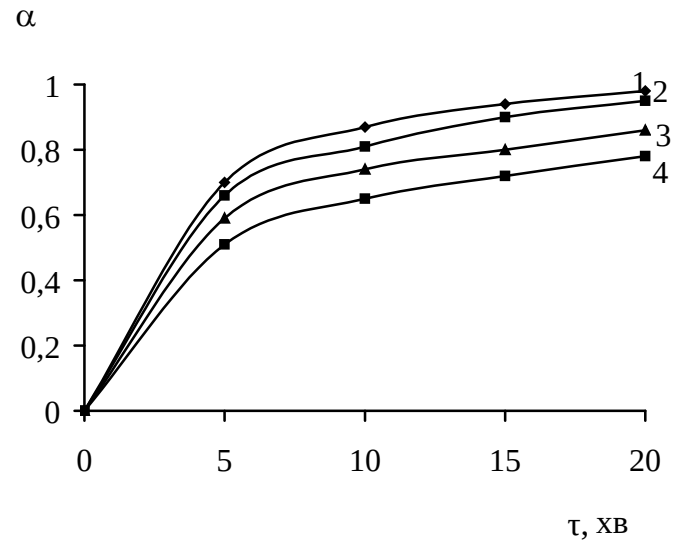

Рис. 2. Залежність ступеню вилуговування срібла від тривалості процесу при початкових концентраціях сульфатної кислоти , моль/дм^3: 1 – 14,56; 2 – 13,49; 3 – 12,15; 4 – 10,27

Ступінь вилуговування розраховувався за формулою: $\sim = (G_0 - G)/G$, де G_0, G – початкова та поточна кількість речовини, що вилуговується, у твердій фазі, г.

Енергію активації E реакції вилуговування срібла визначали згідно до методики, наведеної у [4]. Для цього на підставі рис.1 визначено тривалість вилуговування, необхідну для досягнення ступеню вилуговування $\sim$ = 0,5 при різних температурах, та побудовано графік залежності $\lg \tau_{0,5} - 1/\mathrm{T}$ (див. рис. 3).

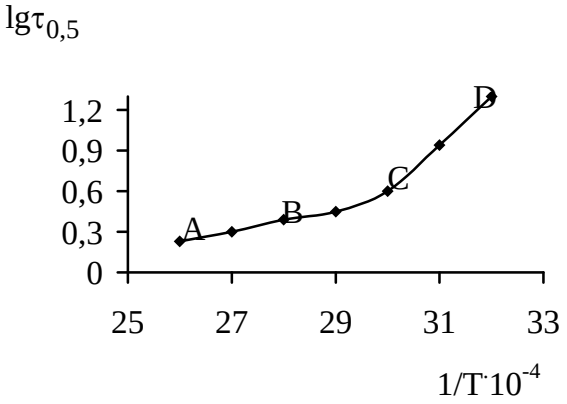

Рис. 3. Залежність часу, необхідного для досягнення ступеню вилуговування $\sim$ =0,5, від температури

Для незворотних реакцій залежність тривалості вилуговування τ_i, що необхідна для досягнення ступеню вилуговування α_i, від енергії активації E розраховується за рівнянням:

$$\frac{\Delta \ln \tau(\alpha_i)}{\Delta(1/\mathrm{T})} = \frac{E}{R},$$

де R – універсальна газова стала.

Це співвідношення уявляє собою рівняння прямої в координатах ln τ – 1/T, де тангенс куту нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює E/R. Тоді $E = 2{,}3R \cdot tg\beta$, де β – кут нахилу прямої до вісі абсцис.

Значення енергії активації при температурах 40 – 60 ^{0}C (див. рис. 3, AB) дорівнює 66,93 кДж. Це свідчить про те, що в даному температурному інтервалі процес протікає у кінетичній області і лімітуючою стадією є хімічна реакція. В температурному інтервалі 80 – 100 ^{0}C (см. рис. 3, CD) енергія

активації дорівнює 15,3 кДж. В цьому випадку величина *E* відповідає дифузійній області протікання процесу. Лімітуючою стадією при цьому буде дифузія реагентів до зони реакції та відведення продуктів реакції у глибину розчину. Температурний інтервал 60 – 80 ^{0}C відповідає проміжній області, в якій відбувається змінення лімітуючої стадії процесу (з хімічної реакції на дифузію).

Для визначення порядку реакції за сульфатною кислотою експериментально досліджено залежність ступеню вилуговування від тривалості процесу при різних початкових концентраціях C_o сульфатної кислоти при постійній температурі.

Для незворотної реакції співвідношення швидкостей вилуговування $d\alpha/d\tau$ описується рівнянням:

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{1,\alpha_i}}{\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{2,\alpha_i}} = \frac{\left(C_{0_1} - \nu G_0 \alpha_i\right)^n}{\left(C_{0_2} - \nu G_0 \alpha_i\right)^n}.$$

Порядок за реагентом можна знайти як тангенс куту нахилу прямої у координатах $\lg\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right)_{\alpha_i} - \lg\left(C_0 - \nu G_0 \alpha_i\right)$. Замість встановлення швидкості процесу можна визначити тривалість вилуговування τ_i, необхідну для досягнення ступеню вилуговування α_i, та побудувати графік залежності lgτ – lgC_o. Для незворотної реакції існує наступна залежність для розрахунку порядку реакції за реагентом [5]:

$$n = -\frac{\Delta \lg^2}{\Delta \lg C_0}.$$

Для реакції, що розглядається, згідно рис. 2, встановлено значення тривалості процесу, необхідне для досягнення ступеню вилуговування ~ = 0,5. На підставі отриманих даних побудовано графік залежності $\lg\tau_{0,5}$ - $\lg C_{0_{H_2SO_4}}$ (див. рис. 4).

Порядок реакції за сульфатною кислотою при температурі 75 – 80 ^{0}C, що є оптимальною для проведення процесу вилуговування, дорівнює 1. Це вказує на те, що лімітуючою стадією процесу є дифузія реагентів до зони реакції та відведення продуктів реакції у глибину розчину. Тому найбільш ефективним способом інтенсифікації процесу вилуговування буде перемішування, яке може здійснюватися за допомогою механічних мішалок, пневматично, або методом просочування (перколяції).

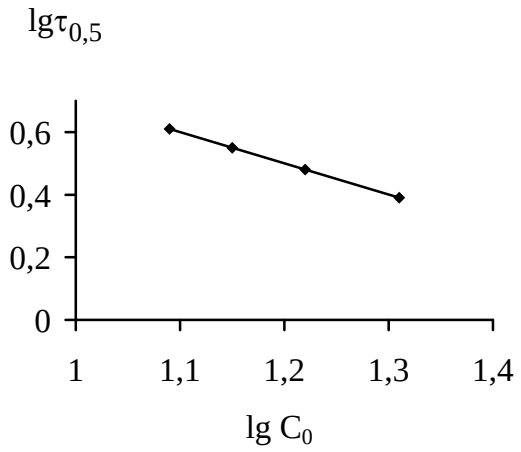

Рис. 4. Залежність часу, необхідного для досягнення ступеню вилуговування ~ = 0,5, від початкової концентрації сульфатної кислоти

Висновки.

1. Досліджено залежність ступеня вилуговування срібла у сульфатній кислоті від тривалості процесу при різних умовах його проведення (температурі, початковій концентрації сульфатної кислоти).

2. На підставі розрахунків енергії активації, порядку реакції визначено лімітуючи стадії процесу в різних температурних інтервалах.

3. Запропоновано рекомендації щодо способу інтенсифікації процесу.

Список літератури: 1. *Карпов Ю.А.* Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. – М.: Гиналмаззолото, 1996. **2.** Благородные и редкие металлы: Сборник информационных материалов 3-й Международной конференции “Благородные и редкие металлы”. – Донецк, 2000. **3.** *Ситтинг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1985. **4.** *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М.* Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1983. **5.** *Каковский И.А., Набойченко С.С.* Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. – Алма-Ата: Наука, 1986.

Поступила в редколлегию 16.04.07